



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07109405 A**

A

(43) Date of publication of application: **25 . 04 . 95**

(51) Int. Cl. **C08L 63/00**  
**C08G 59/40**  
**G02F 1/1339**

(21) Application number: **05258270**(22) Date of filing: **15 . 10 . 93**(71) Applicant: **mitsui toatsu chem inc**

(72) Inventor: **TAWARA SHUJI**  
**MAKINO SHIGEO**  
**ITAMI SEIJI**  
**HORIUCHI MASAYUKI**

**(54) PRODUCTION OF CELL FOR LIQUID-CRYSTAL SEALING****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare a highly reliable cell for liquid-crystal sealing which can be produced through relatively low-temp. curing in a short time by using as the sealing material a resin composition consisting mainly of an epoxy resin, a hardener, a curing accelerator, a rubber, a coupling agent, etc.

**CONSTITUTION:** An epoxy resin (e.g. a bisphenol A epoxy resin) is mixed mainly with a hardener (e.g.

carbohydrazide), a curing accelerator (e.g. 3-phenyl-1,1-dimethylurea), a rubber (e.g. a butadiene/acrylonitrile copolymer rubber), a coupling agent (e.g. vinyltrichlorosilane), a filler (e.g. calcium carbonate), and a solvent (e.g. toluene) to produce a resin composition for liquid-crystal sealing. This composition is applied as a sealing material to a cell substrate, which is then superposed on an adherend. The resulting structure is heated to cure the composition to thereby produce a cell for liquidcrystal sealing.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109405

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J N			
C 0 8 G 59/40	N J J			
G 0 2 F 1/1339	5 0 5			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-258270	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成5年(1993)10月15日	(72)発明者	田原 修二 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	牧野 繁男 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	伊丹 清次 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶封止用セルの製造方法

(57)【要約】

【構成】封止材として、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ゴム、カップリング剤、充填剤及び溶剤からなる樹脂組成物を用い、液晶封止用セルを製造する。該樹脂組成物中、硬化剤はカルボヒドラジド及び又はアジピン酸ジヒドラジド、その量はエポキシ基1モル当たりヒドラジドの官能基 0.3~1.5モル、また、硬化促進剤は 3-フェニル-1,1-ジメチル尿素及び又は 3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素、その量はエポキシ樹脂、硬化剤、ゴム及びカップリング剤の合計100重量部に対して 0.2~5重量部である。

【効果】120℃×60分という低温かつ短時間の加熱硬化条件で、信頼性の高い液晶封止用セルを得ることができる。これは、該工程における省エネルギーや低コスト化に寄与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ゴム、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物を封止材に用いることにより、低温かつ短時間で加熱硬化させることができることを特徴とする液晶封止用セルの製造方法。

【請求項2】 該硬化剤がカルボヒドラジド及び又はアジピン酸ジヒドラジドであることを特徴とする請求項1に記載の液晶封止用セルの製造方法。

【請求項3】 該硬化促進剤が 3-フェニル-1,1-ジメチル尿素及び又は 3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素であることを特徴とする請求項1に記載の液晶封止用セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、近年の表示機器の多様化と厳しい環境で使用できる高い信頼性を要求される液晶表示装置の封止に適する新規な液晶封止用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた液晶セルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその問題点】 近年、パーソナルコンピューター、音響機器、計測機器、カラーテレビ等を中心に電子化が急速に進んだ結果、液晶を用いる表示方式が広く採用されてきた。これは、消費電力が極めて少なく、駆動力が低く、太陽光の下でも充分鮮明さや明暗差が取れる等の特長とともに、小型・軽量化が可能となり、低価格化を達成できるようになったこと、また、カラー化技術もブラウン管（CRT）をも凌ぐ程になったことなどが考えられる。このような利点から液晶表示体の応用分野は、ますます拡大の様相を見せてきている。

【0003】 それに伴って、今日液晶セルメーカーでは、生産性向上の検討が盛んに行なわれている。その中で、液晶セル製造工程における硬化温度の低下、及び硬化時間の短縮が大きな問題となってきた。従来、液晶封止用樹脂については、一液加熱硬化型エポキシ樹脂や紫外線硬化性樹脂が用いられている。例えば、特開昭57-137317号公報及び特開昭59-157330号公報には、一液加熱硬化型エポキシ樹脂が記載されている。

【0004】 しかしながら、現状では、これらの材料は上記の問題を十分に解決していない。すなわち、一液加熱硬化型エポキシ樹脂では、通常の 150℃の温度で60分以上の硬化時間を要し、下限の 130℃の温度で硬化させた場合、要求される性能が発現するまでに、2時間以上の長時間を必要とする。一方、紫外線硬化性樹脂については、数分のレベルで完全硬化できるものではなく、すべてアフターキュアを必要とする。また、最終硬化したものについても、湿潤時の信頼性が低く、一液加熱硬化型エポキシ樹脂の性能にも及ばない。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題点を解決するため鋭意検討した結果、一液加熱硬化型エポキシ樹脂系封止材において、硬化剤として特定なヒドラジド系化合物を、また、硬化促進剤として特定な尿素系化合物を選ぶことが有効であるということを見出し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ゴム、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物を封止材に用いることにより、低温かつ短時間で加熱硬化させることができることを特徴とする液晶封止用セルの製造方法であり、また、該樹脂組成物中、該硬化剤がカルボヒドラジド及び又はアジピン酸ジヒドラジドであり、該硬化促進剤が 3-フェニル-1,1-ジメチル尿素及び又は 3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素であることを特徴とするものである。

【0007】 まず、本発明の樹脂組成物を具体的に説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂とは、分子中にエポキシ基を二個以上有する化合物である。例えば、（1）①ビスフェノールA、ビスフェノールF、②フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの付加縮合したノボラック樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン及びレゾルシノールのようなヒドロキシ化合物、③ジアミノジフェニルメタン、アニリン、キシリレンジアミン等のアミン化合物、④グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、又は⑤フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ化合物と、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のエピハロヒドリン及びメチルエピクロロヒドリン等のメチルエピハロヒドリンとの重縮合樹脂並びに該重縮合樹脂をハロゲン化した樹脂、（2）エポキシ化大豆油等のエポキシ化脂肪酸類及びその誘導体、（3）エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等のエポキシ化ジエン重合体類、又は、（4）3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカーボネート、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル等の脂肪族エポキシ樹脂である。これらは、一種類又は二種類以上使用してもよい。これらの中でも、特に好適なものとしては、上記（1）の群、更にとりわけ①～③からなるものがよい。

【0008】 本発明に用いるエポキシ樹脂の平均分子量は、通常 300～1500、好ましくは 400～1000である。この平均分子量が 300未満では、セルを構成している材料との密着性が悪く、充分な物理的・化学的安定性は得られず、また特に耐熱性が落ちることになる。また、これが 1500 を越えると、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しいため、予備乾燥後のセル用基材とセル用被着材を積み重ねた場合に、外的な衝撃、振動等によりずれるとか、封止材を塗布する際の作業性が落ちる等の欠点を有する。なお、ここでいう平均分子量とは数平均分子量で

3

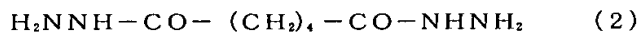
あり、用いるエポキシ樹脂が二種類以上の場合、それらの平均した数平均分子量を意味する。

【0009】本発明に用いる硬化剤はカルボヒドラジド\*



と化学式(2)(化2)

※ ※【化2】



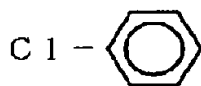
で表される。該硬化剤の量としては、該エポキシ樹脂のエポキシ基1モル当たり、ヒドラジドの官能基で通常0.3~1.5モル、好ましくは0.4~0.9モルが望ましい。

このモル数が0.3モル未満では、樹脂組成物の貯蔵安定性はかなりよくなるが、硬化が遅くなるとともに、架橋度が充分でなく、接着性や耐湿性、電気特性、液晶との作用が悪くなる。また、これが1.5モルを越えると、硬化性は更に向上する傾向にあるが、貯蔵安定性が極端に★



と化学式(4)(化4)

☆ ☆【化4】



で表される。該硬化促進剤の量は、エポキシ樹脂、硬化剤、ゴム及びカップリング剤の合計100重量部に対して0.2~5重量部必要である。この量が0.2重量部未満では、硬化性が極端に低下し、目的以上の熱量と時間を必要とする。また、これが5重量部を越えると、硬化性はよいものの、耐湿性、液晶との反応性等の信頼性に悪影響を及ぼすことになる。

【0011】本発明に用いるゴムとは、エポキシ系樹脂封止材が硬化した後に樹脂層の中にゴム粒子が分散している、いわゆる、海/島構造をとることができるゴムであればいずれでもよい。このゴムとしては、例えば、アクリルエステル系、シリコーン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系が挙げられるが、特にアクリルエステル系、シリコーン系、共役ジエン系の重合体が好ましく、更にアクリルエステル系、シリコーン系がより好ましい。これらは、単独で用いても、また併用してもよい。

【0012】ゴム粒子の分散方法としては、エポキシ樹脂に分散してもよく、あるいは、エポキシ樹脂に溶解した後、硬化時に析出させてもよい。エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でゴム粒子を生成させる方法もよい。好ましくは、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でゴム粒子を生成させる方法等のゴムの粒径を制御しやすい方法がよい。これらの方法は、ゴムと樹脂界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。ゴムと樹脂界面に相互作用を有しないと、硬化後に凝集しやすく、高い信頼性を保持しにくい。また、ゴムは適度に架橋していると、硬化によ

4

\*及び又はアジピン酸ジヒドラジドであり、これらはそれぞれ化学式(1)(化1)

【化1】

(1)

★悪くなり、吸水率が上昇し、電気特性が悪くなると同時に、液晶に悪影響を及ぼす結果となる。

【0010】本発明に用いる硬化促進剤は3-フェニル-

1,1-ジメチル尿素及び又は3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素であり、これらはそれぞれ化学式(3)

(化3)

【化3】

る応力によってもゴム粒子が変形等しにくく、一層よい。

【0013】アクリルエステル系ゴムとしては、コア-シェル型エマルジョンを乾燥して得られるゴム粒子を用いる方法、及び、特開昭55-16053号公報又は特開昭55-21432号公報に開示されているようなものがあるが、分散方法や分散後の粘度の点からすると、後者のものが好ましい。

30 【0014】シリコーン系ゴムとしては、シリコーンゴム微粒子を用いる方法、特開昭60-72957号公報に開示されている方法、特開平3-170523号公報に開示されている方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能なヒドロジェン含有シリコーンを反応させてグラフト体を生成し、グラフト体の存在下でシリコーンゴムモノマーを重合させる方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してそれに重合可能なビニル基含有シリコーンモノマーを反応させ、グラフト体を生成する方法、このグラフト体の存在下でシリコーンゴムモノマーを重合させる方法等がある。

40 【0015】共役ジエン系ゴムとしては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレンのモノマーを重合又は共重合して製造することができ、市販品を使用することができ。特に、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等はエポキシ樹脂に溶解、硬化時にゴムが析出するタイプで比較的ゴム粒子を制御しやすい。しかしながら、粒径の制御は難しく、前記の二方法(アクリルエステル系ゴム及び

50

シリコーン系ゴム)に比べると、性能上、不十分になることがある。

【0016】本発明に用いるゴムの粒径としては、平均粒径が0.01~5 $\mu$ m、好ましくは0.01~2 $\mu$ mの粒子で分散している、いわゆる、海/島構造をとることができるゴムがよい。平均粒径が上記の範囲外では、本発明の高信頼性が得られず、性能の低下がある。また、ゴムの使用量はエポキシ樹脂、硬化剤及びゴムの合計100重量部中、通常0.5~25重量部、好ましくは2~20重量部である。この量が0.5重量部未満では、湿潤雰囲気時の接着強度が充分でなく、25重量部を越えると、封止材の粘度が上昇して封止材の印刷性等の作業性が落ちたり、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しくなる等の支障がでる。これらのゴムは、一種類又は二種類以上使用してもよい。

【0017】本発明で用いるカップリング剤としては、(1)ビニルトリクロシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン系カップリング剤、(2) $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシジルシラン系カップリング剤、

(3)N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤、(4)イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス

(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤、及び(5) $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等の特殊シラン系カップリング剤が挙げられる。これらは、一種類又は二種類以上使用してもよい。これらの中で特に好適なものとしては、(2)のように、エポキシ樹脂と混合した場合、室温での貯蔵安定性がよく、その混合物は一液型エポキシ樹脂として使用できるものがよい。

【0018】これらのカップリング剤の添加量は、本発明に用いる封止材の組成により大きく変化するが、一般的には、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ゴム及び

充填剤の合計100重量部中、0~5重量部が望ましい。基本的には、本発明において、カップリング剤を使用することが性能維持としては望ましいが、前記の硬化剤の割合が多くなるほど、それを添加しなくても十分に性能を発揮する。また、この量が5重量部を越えると、樹脂の凝集力が低下し、結果として接着力や信頼性の低下を招く。

【0019】本発明で用いる充填剤としては、(1)炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム等のケイ酸塩；酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛等の酸化物；カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機質充填剤、及び、(2)ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ポリ塩化ビニル粉、ポリスチレン粉、ポリ酢酸ビニル粉、ポリスチレン-酢酸ビニル共重合体粉、ポリメタアクリレート粉、ポリウレタン粉、ポリエステル粉、尿素樹脂粉、フェノール樹脂粉、エポキシ樹脂粉等の有機質充填剤がある。

【0020】これら充填剤の添加量は、本発明に用いる封止材の組成、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、一般的には、エポキシ樹脂100重量部に対して、1~100重量部が望ましい。この量が1重量部未満では、塗布作業性が悪く、塗布されたパターンの保持性も劣る等の欠陥を生じやすい。また、この量が100重量部を越えると、スクリーン印刷等による塗布に支障をきたしがちである。なお、充填剤の混合に当たっては、スクリーン印刷時のスクリーンの目詰まり防止等のため三本ロール等で混練し、微細化して使用することが望ましい。

【0021】本発明で用いる溶剤としては、その沸点が70~250℃のものが望ましい。具体的には、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、アミノベンゼン、ナフタリン、ピネン等の炭化水素類；四塩化炭素、塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2,3-トリクロロプロパン、塩化ブチル、塩化アミル、塩化-2-エチルヘキシル、臭化エチレン、テトラブromoエタン、クロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ブromobenzen等のハロゲン化炭化水素類；エタノール、2-プロパノール、n-アミノアルコール、フーゼル油、n-ヘキサノール、メチルアミノアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-デカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール類；n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、エチルフェニルエーテル、1,4-ジオキサン、トリオキサン、ジエチルアセタール等のエーテル及びアセタール類；メチルエ

チルケトン、メチルー $n$ -ブチルケトン、メチルー $n$ -アミルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；ギ酸プロピル、ギ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸ベンジル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、安息香酸メチル、シュウ酸ジエチル等のエステル類；エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、ジブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトールアセテート、ブチルカルビトール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等の多価アルコール類とその誘導体；ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶剤；ホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド等の含窒素溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は、一種類であってもよいし、二種類以上を組み合わせて使用しても差し支えない。

【0022】本発明で用いる溶剤の沸点が70℃未満では、封止材の貯蔵中又は封止材の塗布作業中に溶剤が揮発して封止材の粘度が上がり、作業性を著しく悪化させる。また、その沸点が250℃を越えると、予備乾燥工程に長時間を要するとともに、塗布された封止材中に溶剤が残留し、セル中の封止物の性能を害したりする危険性があり、かつ接着性能が不足することがあるので好ましくない。本発明で溶剤を添加する理由は、封止材に適度な流動性と塗布性を与えるためであり、塗布機の特性に適合するのであれば、必ずしも添加しなくてもよい。溶剤の添加量はこれらの条件を満たすことが必要であり、一般的にはエポキシ樹脂100重量部に対し0～70重量部、好ましくは5～40重量部が適当である。

【0023】本発明においては、必要に応じて他の公知の添加剤を使用することは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら差し支えない。それらは、例えば、アエロジルのような揺変剤、顔料、染料、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、反応性希釈剤である。

【0024】次に、代表的な本発明の製造方法を具体的に説明する。前記したエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ゴム、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする封止材に所望のギャップを得るための充填剤（スペーサー）を混合した封止材を、スクリーン印刷又は凸版印刷、ディスペンサー等の手法により、セル用基材の上に適当な膜厚、通常は所望の膜厚の2～3倍の厚さ、に

なるように塗布し、乾燥炉等で予備乾燥する。それにセル用被着材を貼り合わせ、コレット加圧、バキュームピン等で加圧しながら、乾燥炉、ホットプレート、ヒーターブロック、赤外線ヒーター等の手段により加熱硬化させる。

【0025】本発明で用いるセル用基材とは、（1）ガラス等の無機質材料、（2）該無機質材料をシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理したもの；透明電極、配向膜等を施したもの、（3）以下のような有機質材料、すなわち、ポリエチレンテレフタレート（PE

T）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン（6-6Ny他）、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、全芳香族ポリエステル（LCP）、熱可塑性フッ素樹脂等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリカーボネート（PC）、変性ポリフェニレンオキシド（変性PPO）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリアミドイミド（PAI）等の非晶性熱可塑性樹脂；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド（PI）、ポリアミノビスマレイミド、トリアジン樹脂等の非熱可塑性樹脂、及び（4）該有機質材料をシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理したもの；透明電極、配向膜等を施したものが挙げられる。また、本発明で用いるセル用被着材とは、前記のセル用基材と同様な（1）及び（2）が代表的であり、前記セル用基材と同一の材料と形状を有するものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0026】本発明における予備乾燥とは、封止材中に含有する溶剤や水分を揮発させ、かつこの後セル用被着材をかぶせ加熱硬化させる際に封止材層が被着材の接着部分になじむようレベリングを行なうことを意味する。予備乾燥条件としては、気流中、通常、室温から100℃で5分～6時間の範囲であり、生産性や経済性、封止材の安定性を考慮すると、60～90℃で10～40分の範囲が望ましい。本発明における加熱硬化とは、封止材成分中のエポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を充分行なわせること、かつ封止材によりセル用基材とセル用被着材とを接着結合させることを意味する。硬化条件としては、気流中、120℃×60分で充分な封止材としての性能を発揮できる。

#### 【0027】

【実施例】以下に、合成例、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」と「%」は、重量基準である。

#### 【0028】合成例1

ゴム成分として、次のものを合成した。ビスフェノールFとエピクロルヒドリンとから作られるビスフェノールF系エポキシ樹脂（エピクロン830S；商品名、大日本インキ社製）600部、アクリル酸12部、及びトリエチルアミン1部を加え、110℃まで昇温し5時間反応させることにより、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂613部を製造した。次に、これに、ブチルアクリレート350部、グリシジルメタクリレート20部、ジビニルベンゼン1部、アゾビスジメチルバレロニトリル1部、及びアゾビスイソブチロニトリル2部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とアクリルエステル系とのグラフト重合体を製造した。この重合体（R-1）は平均粒径0.05 $\mu$ mのいわゆる海／島構

造を有しており、エポキシ当量305 g/eq、ゴム含有量37.9%である。

#### 【0029】合成例2

合成例1と同様に操作して、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂 613部を製造した。次に、これに、ヒドロキシエチルアクリレート5部、ブチルアクリレート10部、及びアゾビスイソブチロニトリル1部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とアクリルエステル系とのグラフト重合体を製造した。更に、これに、分子中にメトキシ基を有するシリコーン中間体 70部、及びジブチルスズジラウレート 0.3部を加え、1時間反応させた。この反応の後半30分間、生成するメタノールを留去するため 20Torr の減圧下で行なった。このようにしてエポキシ樹脂の変成樹脂とシリコーン化合物とのグラフト体を製造した。これに、二液の常温硬化型シリコーンゴムの混合液（1：1の重量比）300部を加え、強攪拌しながら2時間反応させ、シリコーンゴムの分散したエポキシ樹脂を製造した。この重合体（R-2）は平均粒径 1.5 μm のいわゆる海／島構造を有しており、エポキシ当量 308 g/eq、ゴム含有量30.0 %である。

#### 【0030】実施例1～7及び比較例1～15

実施例1～7では表1に、比較例1～8では表2に、及び比較例9～15では表3に示すような割合で、それぞれ各種の原料をヘンシェルミキサー、ダルトンミキサー又はボールミルで混合し、セラミックス製三本ロールにて充填剤及び硬化剤の粒径が 10 μm 以下になるまで混練した。混合物 100部及びスパーサー（径5 μm、ミルド\*

\*ファイバー) 3部を室温で十分に混合した。得られた液晶封止用樹脂組成物を、透明電極及び配向膜が施されたガラス基板上に、スクリーン印刷方式にてパターンを塗布した。次に、80℃×20分予備乾燥し、室温まで冷却した。更に他方のガラス被着基板を貼り合わせ、圧締治具にて圧着した後、120℃×60分、本硬化させた。ここで、上記パターンの内、接着面積が 10mm×10mmのものについては、接着力（面引張り接着強度）の測定に供した。一方、シール幅1mmで1 inchパネル用については、得られた空パネルに液晶封入口からビフェニル型液晶を封入し、封入口をストラクトボンドE S-281（商品名、三井東圧化学社製）で封口し、液晶パネルを作製した。得られた液晶パネルの電気特性を評価した。これらの結果を表4及び表5に示す。

【0031】なお、液晶封止用樹脂組成物及び作製した試験片の評価は、次のように行なった。

・貯蔵安定性：組成物 100 g をポリエチレン製容器（容量100 ml）に入れ、5℃及び20℃の雰囲気下にそれぞれ一ヶ月間放置した。その間、2回粘度を測定し、その上昇率を求めた。

・接着力：試験片を作製した直後、及びそれを煮沸水に3～5時間浸漬後、その面引張り接着強度を測定した。

・電気特性：液晶パネルを作製した直後、及びそれを 80℃×95%RHの環境に1000時間放置後、端子間の電流値を測定し、その変化率を求めた。

#### 【0032】

##### 【表1】

組成単位： 部

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂 A (*1)	100	—	50	50	50	50	50
エポキシ樹脂 B (*2)	—	100	50	50	50	50	50
R-1	20	20	20	—	20	20	20
R-2	—	—	—	20	—	—	—
カルボヒドラジド ADH (*3)	— 20	— 10	— 15	— 15	— 15	8 —	8 —
3-PC (*4)	2	2	2	2	—	2	—
3-PF (*5)	—	—	—	—	2	—	2
カップリング剤 (*6)	3	3	3	3	3	3	3
アルミナ	20	20	20	20	20	20	20
メチルカルビトール	0	15	8	8	8	8	8
アエロジル	5	5	5	5	5	5	5

\* 1 : ビスフェノール F / エピクロロヒドリン重縮合  
型エポキシ樹脂

数平均分子量 400 , エポキシ当量 190 g / eq

\* 2 : ビスフェノール A / エピクロロヒドリン重縮合  
型エポキシ樹脂

数平均分子量 900 , エポキシ当量 450 ~ 500 g / eq

\* 3 : ADH , アジピン酸ジヒドラジド

\* \* 4 : 3-PC , 3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチ  
ル尿素

\* 5 : 3-PF , 3-フェニル-1,1-ジメチル尿素

\* 6 : グリシジルシラン系カップリング剤

【 0 0 3 3 】

【 表 2 】

\* 30



組成単位： 部

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂A(*1)	50	50	50	50	50	50	50	50
エポキシ樹脂B(*2)	50	50	50	50	50	50	50	50
R-1	20	20	20	20	20	20	20	20
R-2	—	—	—	—	—	—	—	—
カルボヒドラジド ADH (*3)	— 6	— 30	3 —	16 —	— 15	— 15	— 15	— 15
3-PC (*4)	—	—	—	—	0.2	15	—	—
3-PF (*5)	2	2	2	2	—	—	0.2	15
カップリング剤 (*6)	3	3	3	3	3	3	3	3
アルミナ	20	20	20	20	20	20	20	20
メチルカルビトール	8	8	8	8	8	8	8	8
アエロジル	5	5	5	5	5	5	5	5

\*1：ビスフェノールF／エピクロロヒドリン重縮合  
型エポキシ樹脂

数平均分子量 400，エポキシ当量 190 g/eq

\*2：ビスフェノールA／エピクロロヒドリン重縮合  
型エポキシ樹脂

数平均分子量 900，エポキシ当量 450～500 g/eq

\*3：ADH，アジピン酸ジヒドラジド

\* \* 4：3-PC，3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチ  
ル尿素

\*5：3-PF，3-フェニル-1,1-ジメチル尿素

\*6：グリシジルシラン系カップリング剤

【0034】

【表3】

\*30

組成単位：部

	比較例						
	9	10	11	12	13	14	15
エポキシ樹脂A(*1)	50	50	50	50	50	50	50
エポキシ樹脂B(*2)	50	50	50	50	50	50	50
R-1	20	20	20	20	20	20	20
R-2	—	—	—	—	—	—	—
DDH (*7)	22	—	—	—	—	—	—
VDH (*8)	—	29	—	—	—	—	—
ジシアンジアミド	—	—	7	—	—	—	—
三フッ化ホウ素錯体	—	—	—	15	15	—	—
2-メチルイミダゾール	—	—	—	—	—	15	15
3-PC (*4)	—	—	—	—	—	—	—
3-PF (*5)	2	2	2	2	—	2	—
カップリング剤 (*6)	3	3	3	3	3	3	3
アルミナ	20	20	20	20	20	20	20
メチルカルビトール	8	8	8	8	8	8	8
アエロジル	5	5	5	5	5	5	5

\*1：ビスフェノールF／エピクロロヒドリン重縮合  
型エポキシ樹脂

数平均分子量 400，エポキシ当量 190 g/eq

\*2：ビスフェノールA／エピクロロヒドリン重縮合 30  
型エポキシ樹脂

数平均分子量 900，エポキシ当量 450～500 g/eq

\*4：3-PC，3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチ  
ル尿素

\*5：3-PF，3-フェニル-1,1-ジメチル尿素

\*6：グリシジルシラン系カップリング剤

\*7：DDH，ドデカン酸ジヒドラジド

\*8：VDH，1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチ  
ル)-5-イソプロピルヒダントイン

【0035】

【表4】

\*

	貯蔵安定性 (倍)				接着力 (Kg/cm <sup>2</sup> )			電気特性 (倍)
	5℃		20℃		直後	3時間	5時間	
	14日	28日	14日	28日				
実施例 1	1.04	1.18	1.21	1.36	248	253	238	1.53
実施例 2	1.02	1.06	1.18	1.32	292	286	282	1.47
実施例 3	1.01	1.16	1.16	1.30	276	272	271	1.49
実施例 4	1.01	1.11	1.14	1.23	245	259	253	1.38
実施例 5	1.03	1.20	1.20	1.38	268	266	259	1.37
実施例 6	1.08	1.29	1.28	1.46	243	240	236	1.42
実施例 7	1.08	1.28	1.31	1.51	241	243	235	1.35
比較例 1	1.01	1.03	1.04	1.08	135	94	87	—
比較例 2	1.19	1.43	1.26	1.42	194	143	121	2.92
比較例 3	1.00	1.02	1.04	1.10	99	75	43	—
比較例 4	1.16	1.38	1.31	1.59	173	121	113	3.47
比較例 5	1.02	1.04	1.02	1.09	64	153	122	—
比較例 6	1.26	2.04	1.33	1.68	252	231	228	3.43
比較例 7	1.01	1.05	1.11	1.38	58	114	103	—
比較例 8	1.27	2.33	1.84	2.53	235	211	207	3.38

【0036】

【表5】

	貯蔵安定性 (倍)				接着力 (Kg/cm <sup>2</sup> )			電気特性 (倍)
	5℃		20℃		直後	3時間	5時間	
	14日	28日	14日	28日				
比較例 9	1.02	1.06	1.18	1.29	118	143	141	2.12
比較例10	1.90	2.97	3.11	6.88	283	115	63	—
比較例11	1.00	1.04	1.10	1.29	146	173	171	3.96
比較例12	2.03	5.12	4.55	—	211	48	31	—
比較例13	1.74	4.43	4.11	—	183	54	22	—
比較例14	2.91	7.53	5.32	—	185	103	77	—
比較例15	2.16	5.85	5.18	—	176	118	85	—

【0037】

\*℃×60分)で、信頼性の高い液晶封止用セルを得ること

【発明の効果】本発明によれば、従来技術では達成され 40 ができる。このことは、液晶封止用セルの製造工程にお  
 なかった低温かつ短時間の加熱硬化条件 (例えば、120 \* ける省エネルギーや低コスト化に寄与する。

フロントページの続き

(72)発明者 堀内 真幸

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学  
 株式会社内